

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年10月18日 (18.10.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/78171 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/62, 4/04, C08F 14/18
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02979
- (22) 国際出願日: 2001年4月6日 (06.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-106962 2000年4月7日 (07.04.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅野道男 (ASANO, Michio) [JP/JP]. 市川賢治 (ICHIKAWA, Kenji) [JP/JP]. 伊野 忠 (INO, Tadashi) [JP/JP]; 〒566-0044 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 西野敏智 (NISHINO, Takatomo) [JP/JP]; 〒963-8822 福島県郡山市昭和一丁目15-1-202 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 三枝英二, 外 (SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 01/78171 A1

(54) Title: ADDITIVE FOR ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電極用添加剤

(57) Abstract: Use of a conventional binder containing a surfactant has been undesirable in that the surfactant remains in the resultant electrode coating film and the residual surfactant leads to an increase in internal resistance, deterioration of cycle characteristics, etc. in a cell system. The above problem was eliminated with an additive for electrodes which comprises an aqueous fluoropolymer dispersion stabilized with a surfactant which will not substantially remain in the electrode coating film after drying in electrode production. The surfactant may be a nonionic surfactant such as a polyoxyethylene/polyoxypropylene block polymer, an anionic surfactant containing a perfluoroalkyl or perchlorofluoroalkyl group, an amphoteric surfactant comprising an amine oxide, etc.

[続葉有]



(57) 要約:

従来の界面活性剤を含む結着剤を用いた場合は、電極塗膜中に界面活性剤が残留し、このような界面活性剤の残留物は電池系内で考えたとき、内部抵抗の増大、サイクル特性の劣化などにつながるため好ましくなかった。

本発明では、含フッ素ポリマーの水性分散体からなる電極用添加剤を、含フッ素ポリマーの水性分散体が、電極作製時の乾燥工程後に電極塗膜中に実質的に残留しない界面活性剤を使用して安定化されている電極用添加剤とすることで、前記問題点を解決した。ここで、界面活性剤としては、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等の非イオン性界面活性剤、パーフルオロアルキル基又はパークロロフルオロアルキル基を含有するアニオン性界面活性剤、アミノオキサイド類からなる両性界面活性剤等を用いることができる。

明細書

電極用添加剤

技術分野

本発明は、電池またはキャパシターの電極を作製する時に用いる電極用添加剤に関する。この電極用添加剤は、結着剤や撥水剤として用いることができる。また、本発明は、含フッ素ポリマーを含む水性分散剤組成物に関する。さらに本発明は、ペースト電極の製造方法に関する。

背景技術

乳化重合により合成される含フッ素ポリマーの水性分散体(以下、含フッ素ポリマーディスパーションとも言う。)は、一般的に不安定であり、機械的なせん断力が働いたりすることにより、再分散不可能な凝集体を生成するため、ポリオキシアルキルエーテルなどの非イオン性界面活性剤、たとえばユニオンカーバイド社製のトライトンX-100(商標;以下、TX-100 ということもある。)などを加えて濃縮、安定化させた状態で保存し、もしくは市販されている。含フッ素ポリマーの水性分散体は炭化水素系のポリマーの水性分散体と比較して高比重であり、たとえばポリテトラフルオロエチレンの水性分散体の場合は繊維化しやすい性質を有し、比較的多量の界面活性剤(5~20重量%)を使用している。このような含フッ素ポリマーディスパーションの用途として、各種コーティング剤、電極用結着剤、電極用撥水剤などが、特開昭45-39829号公報、特開平2-158055号公報、特開平2-291665号公報等に紹介されている。

しかしながら、塗装、乾燥の工程を経て得られる用途である電極用結着剤としてトライトンX-100 などの非イオン性界面活性剤を含む含フッ素ポリマーディスパーションを用いた際には、界面活性剤が電極塗膜中に残留し、このような界面活性剤の残留物は電池系内で考えたとき、内部抵抗の増大、サイクル特性の劣化などにつながるため好ましくない。

一方、含フッ素ポリマーディスパーションの安定性の面からは、界面活性剤の添加は避けられないため、電極作製時の塗膜乾燥工程で熱分解、蒸発、飛散などにより塗膜内から完全に除去される界面活性剤を使用することが最も望ましいと言える。

しかし、これまで界面活性剤を選択するに際しては、含フッ素ポリマーとのなじみや吸着性、耐泡立ち性、せん断力に対する安定性等の面が重視され、このような界面活性

剤を使用した含フッ素ポリマーディスページョンはなかった。

本発明の目的は、界面活性剤に由来する残留物がほとんどあるいは全くない電極を作製するために好適な電極用添加剤を提供することにある。

また、本発明は、含フッ素ポリマーを含む安定な水性分散体組成物を提供することを目的とする。

さらに本発明は、界面活性剤に由来する残留物がほとんどあるいは全くないペースト電極の製造方法を提供することを目的とする。

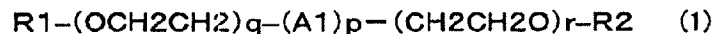
発明の開示

本発明者は、電極に界面活性剤由来の分解物を残留させないことをめざし、含フッ素ポリマーディスページョンを安定化させる界面活性剤を種々検討した結果、特定の界面活性剤が、幅広い乾燥条件でその効果において優れていることを発見し、さらに検討を重ねた結果、本発明に至った。

本発明は、以下の項1～項12を提供するものである。

項1. 含フッ素ポリマーの水性分散体からなる電極用添加剤であって、含フッ素ポリマーの水性分散体が、電極作製時の乾燥工程後に電極塗膜中に実質的に残留しない界面活性剤を使用して安定化されていることを特徴とする電極用添加剤。

項2. 前記界面活性剤が、一般式(1)で示される非イオン性界面活性剤である項1に記載の電極用添加剤。



(式中A1は $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を示す。

R1、R2は水素原子、炭素数1～7のアルキル基、または炭素数3～7のアルケニル基を示し、

pは0～400の整数、qは1～400の整数、rは0～400の整数であり、

$5 \leq p+q+r \leq 1000$ 及び $1 \leq (q+r)/p \leq 800$ (pが0でないとき)である。

ただし、p=0の時はr=0;

$1 \leq p \leq 400$ の時は、 $0 \leq r \leq 400$ である。)

項3. 前記界面活性剤が、パーフルオロアルキル基またはパークロロフルオロアルキル基を含有するアニオン性界面活性剤である項1に記載の電極用添加剤。

項4. 前記界面活性剤が、アミノオキサイド類からなる両性界面活性剤である請求項

1に記載の電極用添加剤。

項5. 界面活性剤をポリマー固形分に対して2～25重量%使用する項1に記載の電極用添加剤。

項6. 含フッ素ポリマーが、少なくとも2種類以上の含フッ素ポリマーをブレンドしたものである項1に記載の電極用添加剤。

項7. 電極が、電池用の電極またはキャパシター用の電極である項1～6のいずれかに記載の電極用添加剤。

項8. 結着剤または撥水剤として用いる項1に記載の電極用添加剤。

項9. 項1～8のいずれかに記載の電極用添加剤を含む電極。

項10. 電極活物質、導電剤、結着剤の混合物からなる電極構成材料をペースト状態にし、集電体に塗布し、ペースト電極を製造する方法であって、項2記載の界面活性剤を0.5～30重量%溶解させた水溶液からなる分散溶剤に前記電極構成材料を分散させた電極構成材料ペーストを、集電体に塗布することを特徴とするペースト電極の製造方法。

項11. 含フッ素ポリマーと一般式(1)で示される非イオン性界面活性剤を含む水性分散体組成物:



(式中A1は $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を示す。

R1、R2は水素原子、炭素数1～7のアルキル基、または炭素数3～7のアルケニル基を示す、

pは0～400の整数、qは1～400の整数、rは0～400の整数であり、

$5 \leq p+q+r \leq 1000$ 及び $1 \leq (q+r)/p \leq 800$ (pが0でないとき)である。

ただし、p=0の時はr=0;

$1 \leq p \leq 400$ の時は、 $0 \leq r \leq 400$ である。)

項12. 非イオン性界面活性剤がポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーである項10に記載の組成物。

本発明において使用することができる含フッ素ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、テト

ラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体(P(VdF-HFP))、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体(P(VdF-TFE))、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体(P(VdF-TFE-PMVE))、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体(P(VdF-TFE-CTFE))、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体(P(VdF-TFE-HFP))、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／パーフルオロプロピルビニルエーテル共重合体(P(VdF-TFE-PPVE))、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体エラストマー(P(VdF-TFE-HFP)エラストマー)、ポリビニリデンフルオライドやエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレンをハードセグメントとし、フッ化ビニリデン／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体エラストマーやフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体エラストマー、テトラフルオロエチレン／パーフルオロメチルビニルエーテル共重合体エラストマーをソフトセグメントとするセグメント化ポリマーなどが挙げられる。

ポリテトラフルオロエチレンとしては、テトラフルオロエチレンの単独重合体のみならず、熔融流動性を付与しない程度の少量の他の共単量体を共重合させて変性させた変性ポリテトラフルオロエチレンも含む。この共単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、パーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)、トリフルオロエチレン、パーフルオロアルキルエチレンなどが挙げられる。共単量体の共重合割合はその種類によって異なるが、共単量体として、例えばパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)あるいはパーフルオロ(アルコキシビニルエーテル)を用いる場合には、通常2重量%まで、好ましくは、0.01~1重量%の量で用いるのが好ましい。同様に、ポリテトラフルオロエチレン以外の他の含フッ素ポリマーについても、少量の共単量体を用いて変性させたものを使用することができる。

本発明に係る含フッ素ポリマーの水性分散体(含フッ素ポリマーディスパージョン)は乳化重合等の常法により製造することができる。

次に本発明に係る界面活性剤について説明するが、本発明において、「電極塗膜中に実質的に残留しない界面活性剤」とは、界面活性剤を含フッ素ポリマー固形分に対して 10 重量%添加した含フッ素ポリマーディスパージョンを所定量入れたシャーレを、熱風乾燥機にて180°C、60分間乾燥させたときの重量減少から導かれる結果が以下のように定義される界面活性剤をいう。

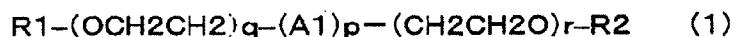
界面活性剤及び界面活性剤由来の分解物の合計量が、含フッ素ポリマー固形分に対して、最大で 6 重量%以下、好ましくは 4 重量%以下、より好ましくは 2 重量%以下となる界面活性剤である。

しかも、この界面活性剤は、含フッ素ポリマーのディスパージョンからなる電池またはキャパシターの電極用添加剤として保存し得るに十分な程度に、ディスパージョンを安定化させる性能を有する。

このような界面活性剤としては、以下に示すような非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤は、これらを単独であるいは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

・非イオン性界面活性剤

下記式(1)で表される界面活性剤が例示される。



(式中、R1、R2、A1、p、q及びrは、前記に定義されたとおりである)

R1、R2は、好ましくは水素原子、炭素数1～7のアルキル基、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基である。炭素数1～7のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの直鎖又は分枝を有する炭素数1～7のアルキル基が挙げられる。

炭素数3～7のアルケニル基(アリル基)としては、アリル基(2-プロペニル基)、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が挙げられる。

A1は、好ましくは-CH(CH₃)CH₂O-である。

pは好ましくは0～80の整数、より好ましくは0～40の整数が挙げられる。

qは好ましくは1～200の整数、より好ましくは1～100の整数が挙げられる。

rは好ましくは0～200の整数、より好ましくは0～100の整数が挙げられる。

非イオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、日本油脂株式会社製のプロノン102、プロノン104、プロノン108、プロノン204、プロノン208などのポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーが挙げられる。

・アニオン性界面活性剤

アニオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基、特にパーフルオロアルキル基またはクロロフルオロアルキル基、特にパークロロフルオロアルキル基を有する含フッ素カルボン酸系または、含フッ素スルホン酸系界面活性剤を挙げることができる。

代表的な化合物としては、式(2)、(3)：



又は



(式中、Xは水素原子、フッ素原子または塩素原子、nは3～10の整数、mは0または1～4の整数、Aはカルボキシル基、スルホン酸基またはそれらのアルカリ金属(Na, K, Li, Cs)塩もしくはアンモニウム塩をあらわす)で示される化合物が挙げられる。市販品としては、例えば、パーフルオロオクタン酸アンモニウムの水溶液であるダイキン工業株式会社製 ユニダインDS101 を挙げることができる。

・アミノキサイド類からなる両性界面活性剤

アミノキサイド類からなる界面活性剤としては、ジヒドロキシエチルアルキルアミノキシド、ジメチルアルキルアミノキシド、ジメチルアルキルエトキシアミノキシドがある。市販品としては、例えば、日本油脂株式会社製のジヒドロキシエチルラウリルアミノキシド(ユニセーフ A-LE)、ジメチルラウリルアミノキシド(ユニセーフA-LM)、ジメチルラウリルエトキシアミノキシド(ユニセーフA-LY)などが挙げられる。界面活性剤の量は、含フッ素ポリマーディスパージョンを安定化できる量で用いることができ、含フッ素ポリマー及び界面活性剤の種類、含フッ素ポリマーの濃度などにより異なるが、通常はポリマー固形分に対し2～25重量%程度、好ましくは3～20重量%程度、より好ましくは、3～15重量%程度使用する。

本発明で用いられる実質的に残留しない界面活性剤は、塗膜形成後、100～250℃程度で10分間から1時間加熱乾燥することにより、溶媒、特に水の除去工程で同時に除去することができる。

本発明に係る界面活性剤は、従来使用されている界面活性剤(つまり、残留性があるが、含フッ素ポリマーディスパーションの安定化能力の高い界面活性剤)と併用しても良い。併用可能な界面活性剤としては、高級アルコール硫酸エステル塩(例:ラウリル硫酸ナトリウム)、非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、例として、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル(ユニオンカーバイド社製: トライトンX-100)、ポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル(日本油脂㈱製: ディスパノールTOC)、ポリオキシエチレンオキシプロピレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレノキシプロピレントリデシルエーテルなど、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリンエステル類、などが例示されるがこれらに限定されない。併用する場合、本発明に係る界面活性剤の量は、10重量%以上、好ましくは30重量%以上、より好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上、特に90重量%以上である。

なお、本発明は、電池またはキャパシターの電極を作製するときに用いる電極用結着剤として有用であるが、電極用撥水剤としても有用である。また、電極用途でなくても、一般の含フッ素ポリマーディスパーションが使用される水性塗料やコーティング剤、ガラスクロス含浸用塗料などに使用することもできる。

また、本発明の電極用添加剤を電池電極用結着剤として使用する場合、通常は塗布する電極構成材料ペーストとして電極活物質、導電剤、本発明の電池電極用結着剤に更にセルロース系の増粘剤、例えばカルボキシメチルセルロースやメチルセルロースなどの水溶液を使用するのが一般的である。キャパシタ電極用結着剤として使用する場合も同様に、カーボン、本発明の電池電極用結着剤をセルロース系の増粘剤でペースト化し塗布、乾燥することにより作製が可能である。

ここで言う電極構成材料としては、たとえば、コバルト、ニッケル、マンガン、リチウムなどの酸化物もしくは水酸化物または水素吸蔵合金などの電極(正極または負極)活物質、カーボン(黒鉛、アセチレンブラックなど)等の導電剤が例示され、キャパシタの電極構成材料としては、カーボン(活性炭、アセチレンブラックなど)が例示される。

さらに、本発明の項2記載の界面活性剤は、セルロース系増粘剤の代替物として使用することもできる。その使用の場合には、項2記載の界面活性剤を0.5~30重量%溶解させた水溶液に、電極活物質、導電剤、結着剤などの混合物からなる電極

構成材料を分散させて、電極構成材料ペーストとしたものを、集電体への塗布用として使用することができる。この際、結着剤を除く電極活物質と導電剤を項2記載の界面活性剤水溶液に混合した後に、結着剤を後添加して混合するような2段階にペースト混合する方が、一般的である。先に混合した前記界面活性剤水溶液の濃度が異なるのは、界面活性剤の分子量が異なることや、その他増粘剤を混合することにより粘度調整できるためである。項2記載の界面活性剤を分散溶剤として使用した場合の利点は、熱分解性良好なために、電極作成後に分解残さが極めて少なくできることである。また、粘度調整のため、従来のセルロース系増粘剤を混合使用することも可能である。

更に、項2記載の界面活性剤水溶液を分散溶剤として使用する場合には、 p 、 q 、 r の上限値400以上のものや、 $p+q+r$ の合計が1000以上のものを単独、もしくは混合使用することも可能である。また、ペーストの泡立ちが問題となる場合にはシリコン系などの汎用の消泡剤、の併用も可能である。

また、一般の PTFE 水性ディスパーションが使用される用途、たとえば水性塗料としてアルミ・SUS板に塗布し炊飯釜・フライパン等の調理用品に用いる用途や、ガラス繊維やカーボン繊維等の耐熱繊維織物の基材に被覆し搬送用ベルト、膜構築材料(テント膜)、高周波プリント基板、グラウンドパッキン、バグフィルター等に用いる用途等に好適に用いることができる。

更には、金属板に塗装し焼成して得られるキャストフィルムを電気絶縁材料としてコンデンサー誘導体等に使用する用途、ビスコース等を加え凝固液中に加圧紡出して繊維状体を形成し焼成・延伸してPTFE繊維として用いる用途(エマルジョン紡糸)、鉛等のフィラーとの混合ペーストを多孔質鋼板表面にコート後焼成して得る摺動材(無給油軸受材)用途、ポリカーボネート(PC)やPC/ABSアロイ等のプラスチック粉末に添加し燃焼時のタレ落ちを防ぐドリップ防止剤用途、化学肥料や石灰等の土壤改良剤やセメント等の土木資材の粉体に添加し粉塵を立ちにくくする粉塵防止剤用途等様々な用途に適用できる。

また、FEP等のメルト樹脂水性ディスパーションでは、非粘着性を利用してエポキシ樹脂、ウレタンフォーム、硬質ウレタンゴム等の合成樹脂・ゴム成形金型や製紙乾燥ロール・シリンダーロールにコーティングする用途、耐薬品性を利用して反応釜、ダクト、配管、バルブ、ポンプ等の耐食コーティング用途、その他前述の膜構築材料(テント

膜)の接着剤用途や電気絶縁用キャストフィルムにも応用できる。

本発明は、含フッ素ポリマーの水性分散体を安定化させるための界面活性剤が水の沸点により近い温度において分解、蒸発ないし、昇華する物性を有する含フッ素ポリマーディスパーションからなる電極用添加剤であるので、電池またはキャパシターの電極塗膜中における界面活性剤の残留を極力抑えることができ、より特性の良い電極を作製することができる。さらに、これまで水性分散体であるにもかかわらず、界面活性剤の残留を気にする用途では十分な除去のために、300°C近辺での乾燥条件が必要であった乾燥温度、乾燥時間を、水の沸点により近い温度まで幅広く設定できる。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施例について説明する。

参考例1～11:含フッ素ポリマーディスパーションの作製

常法に従い、6L-ステンレス製オートクレーブ中で含フッ素ポリマーの乳化重合を行い、以下の表1に示される融点及び固形分濃度を有する含フッ素ポリマーのディスパーションを得た。

表1

参考例	含フッ素ポリマー (以下%は mol%)	ポリマー融点	固形分濃度(重量%)
1	PTFE	327	30
2	HFP変成PTFE	325	30
3	PPVE変成PTFE	325	30
4	PMVE変成PTFE	325	30
5	TFE/HFP=91/9%	245	30
6	PVdF	175	30
7	P(VdF-TFE) 90/10%	138	30
8	P(VdF-TFE-HFP) 65/33/2 %	135	30
9	P(VdF-TFE-PPVE) 54/40/6 %	125	30
10	P(VdF-TFE-PMVE) 57/36/7 %	140	30
11	P(VdF-TFE-HFP)エラストマー 65/15/20%	-	30

製造例1: 界面活性剤を使用して安定化された含フッ素ポリマーディスパーションの

調製

参考例で示された含フッ素ポリマーディスパーションの適した濃縮方法として、重合後のディスパーションに本発明に係る界面活性剤を加え一次安定化させた後、界面活性剤の曇点以上で一昼夜恒温にすることで濃縮されたディスパーションを得る相分離法や、その他にも、膜分離法、電気濃縮法などの一般に知られた方法が挙げられる。このようにして、固形分濃度を 40～65 重量％程度に濃縮した後、保存もしくは運搬時の分散安定性確保のため、仕上げに本発明に係る界面活性剤を追加添加し、安定性や液の粘性など取り扱い性を考慮した調整を施すなどして、最終的に含フッ素ポリマーディスパーションが得られた。

実施例 1～6 及び比較例 1: ディスパーションを電極用結着剤として用いて作製したコイン電池の電池物性測定

表 2 に示される含フッ素ポリマーディスパーションを結着剤として用いて電池用電極を作製した。電池作製の処方としては、以下の方法で行った。

2%カルボキシメチルセルロース水溶液 40 重量部に対してコバルト酸リチウム 92 重量部、人造黒鉛 2 重量部、アセチレンブラック 1 重量部を添加、均一なスラリーとした後、固形分濃度を 30 重量％に調整した含フッ素ポリマーディスパーションを固形分で 5 重量部添加して、正極ペーストとした。

この正極ペーストをアルミニウム箔の表面にドクターブレード法により塗布し、表 2 記載の温度、時間にて乾燥を実施し、水分を除去し正電極とした。

また負極には黒鉛 95 重量部に対して、固形分濃度を 6 重量％に調整したポリフッ化ビニリデンの NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 溶液を固形分で 5 重量部となるよう添加して負極ペーストとした。

この負極ペーストを銅箔の表面にドクターブレード法により塗布し、150℃、4 時間真空乾燥を行い、溶媒を除去し負電極とした。

2016 コイン型電池用部品を準備し、あらかじめ同コイン型電池の内径と同様の径に打ち抜いた正極板、負極板、さらにセパレータとしてポリプロピレンを用いた微多孔膜を準備した。

電解液としては電解質を $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の LiPF_6 として、EC (炭酸エチレン) と EMC (炭酸エチルメチル) の 1:2 体積比混合溶媒を用いて作製した。

以上の部品を用いることにより 2016 コイン型電池を作製した。

作製された電池は内部の幾何面積に対して電流密度が $0.5\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ となるように電流値をセットし、電池電圧が4.2Vから3Vの間で充放電を実施した。この際、初期容量を5サイクル目の容量とし、50サイクル後の容量と比較することで、容量の保持率が90%以上(○)ないし90%未満(×)の基準により電池の優劣を判定することとした。

電池測定結果：

実施例及び比較例全ての電池ともに電極塗膜の結着性は良好であった。しかし、電池特性においては、実施例1～6まではほぼ問題ないレベルであったが、比較例1は50サイクル後の放電容量は初期の90%未満となっており、実施例と比べ劣るものであった。結果を表2に示した。

表2

	ポリマー	界面活性剤	界面活性剤濃度	乾燥温度	乾燥時間	結着性	電池特性
			wt% 対ポリマー	°C	分		50サイクル後の 放電容量
実施例1	PTFE	プロソ104	10	180	60	○	○
実施例2	PTFE	プロソ204	10	180	60	○	○
実施例3	PTFE	プロソ208	10	180	60	○	○
実施例4	PTFE	ユニセーフAL E	10	180	60	○	○
実施例5	PTFE	DS101	10	180	60	○	○
実施例6	HFP変 成PTF E	プロソ104	10	180	60	○	○
比較例1	PTFE	TX-100	10	180	60	○	×

表2のような結果になったのは、界面活性剤の残留率が異なるためと考えられる。ただし、得られた電極として界面活性剤残量を測定するのは容易ではない。そこで、表2と同濃度の界面活性剤を使用した含フッ素ポリマーディスパージョンを用い、表2と同一の乾燥条件でポリマー単体フィルムを作製し、界面活性剤の残留率を調べた。結果を表3に示す。

表3

	界面活性剤	界面活性剤濃度	乾燥温度	乾燥時間	界面活性剤の残留率
		Wt% 対ポリマー	°C	分	wt%対初期量
実施例1のポリマーディスパージョン	プロノ104	10	180	60	16
実施例2のポリマーディスパージョン	プロノ204	10	180	60	18
実施例3のポリマーディスパージョン	プロノ208	10	180	60	20
実施例4のポリマーディスパージョン	ユニセーフA-LE	10	180	60	22
実施例5のポリマーディスパージョン	DS101	10	180	60	21
実施例6のポリマーディスパージョン	プロノ104	10	180	60	16
比較例1のポリマーディスパージョン	TX-100	10	180	60	80

フェニル基を含まない界面活性剤を使用した含フッ素ポリマーディスパージョン(実施例1～6)では、乾燥後のフィルム中の残留率が全て22重量%以下であるのに比べ、比較例1のフェニル基を含むTX-100を使用した含フッ素ポリマーディスパージョンでは残留率が80%であった。

さらに、実施例1の含フッ素ポリマーディスパージョンに関し、他の界面活性剤を併用した場合の界面活性剤の残留率を測定した。結果を表4に示す。

表4

界面活性剤1	界面活性剤1 濃度	界面活性剤2	界面活性剤2 濃度	乾燥 温度	乾燥 時間	界面活性剤の残留率
	wt% 対 ポリマー		wt% 対 ポリマー	°C	分	wt% 対初期量
TX-100	1	フロノ 104	9	180	60	20
TX-100	5	フロノ 104	5	180	60	50
TX-100	4	フロノ 204	6	180	60	41
TX-100	3	フロノ 203	7	180	60	36
TX-100	2	ユニセーフ A-LE	8	180	60	29
TX-100	2	DS101	8	180	60	28
ディスパー ールTOC	2	フロノ 104	8	180	60	18

全界面活性剤濃度 (wt% 対ポリマー): 10%

上記のように、本発明において、電極塗膜中に残留しにくい界面活性剤と他の界面活性剤を併用した場合にも、残留界面活性剤の量を減少することができる。

実施例7～13及び比較例2: 2種類のディスパージョンを電極用結着剤として用いて作製したコイン電池の電池物性測定

表5に示される含フッ素ポリマーディスパージョンを結着剤として用いる他は実施例1と同様にして電池物性を評価した。結果を表5に示す。

また、実施例1と同様にして、界面活性剤の残留率を測定した。結果を表6に示す。

表5

	ポリマーA	ポリマーB	ブレンド比	界面活性剤	乾燥温度	乾燥時間	結着性	電池特性
			wt比		°C	分		50サイクル後の放電容量
実施例7	PTFE	FEP	50/50	フロノン208	250	60	○	○
実施例8	PTFE	PVdF	50/50	DS101	200	60	○	○
実施例9	HFP変成PTFE	P(VdF-TFE-HFP) 65/33/2%	60/40	フロノン104	180	60	○	○
実施例10	PPVE変成PTFE	P(VdF-TFE-PPVE) 54/40/6%	60/40	フロノン204	180	60	○	○
実施例11	PMVE変成PTFE	P(VdF-TFE-PMVE) 57/36/7%	60/40	ユニセーフA-LE	180	60	○	○
実施例12	PTFE	P(VdF-TFE) 90/10%	50/50	フロノン104	160	60	○	○
実施例13	HFP変成PTFE	P(VdF-TFE-HFP) エラストマー 65/15/20%	70/30	フロノン104	120	60	○	○
比較例2	PTFE	P(VdF-TFE) 90/10%	50/50	TX-100	160	60	○	×

界面活性剤濃度(wt%対ポリマー):10%

表6

	界面活性剤	乾燥温度	乾燥時間	界面活性剤の残留率
		°C	分	wt%対初期量
実施例7のブレンドディスパージョン	フロノン208	250	60	8
実施例8のブレンドディスパージョン	DS101	200	60	15
実施例9のブレンドディスパージョン	フロノン104	180	60	12
実施例10のブレンドディスパージョン	フロノン204	180	60	16
実施例11のブレンドディスパージョン	ユニセーフA-LE	180	60	17
実施例12のブレンドディスパージョン	フロノン104	160	60	20
実施例13のブレンドディスパージョン	フロノン104	120	60	25
比較例2のブレンドディスパージョン	TX-100	160	60	82

界面活性剤濃度(wt%対ポリマー):10%

表5に示すように、実施例7～13では、フェニル基を有さない界面活性剤を含む各種含フッ素ポリマーディスパージョンを正極電極の結着剤として用いたコイン電池の電池物性を測定した結果は、いずれも50サイクル後の放電容量が90%以上(○)を保持していた。それに対し、フェニル基を有する界面活性剤TX-100を含む比較例2のディスパージョンを用いたコイン電池では、放電容量が86%と、90%未満(×)であった。

また、表6に示されるように、フェニル基を含まない界面活性剤を使用した含フッ素ポリマーディスパージョン(実施例7～13)では、乾燥後のフィルム中の残留率は全て25%以下であるのに比べ、比較例2のフェニル基を含むTX-100を含むものでは残留率が82%であった。

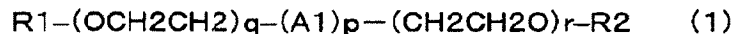
実施例14: 電極ペースト作製及び電極塗布

表2の実施例1～3、及びの表5の実施例3含フッ素ポリマーディスパージョンを結着剤として用いて電池用電極を作製した。電池作製の処方としては、以下の方法で行った。

ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー(組成: ポリプロピレングリコールの分子量3000、エチレングリコール成分20%)の 25wt%水溶液を40重量部に対してコバルト酸リチウム92重量部、人造黒鉛2重量部、アセチレンブラック1重量部を添加、均一なスラリーとした後、固形分濃度を50重量%に調整した含フッ素ポリマーディスパージョンを固形分で5重量部添加して、正極ペーストとした。これら正極ペーストをアルミニウム箔の表面にドクターブレード法により塗布し、250℃、2時間にて乾燥を実施し、水分を除去し正電極ができることを確認した。

請求の範囲

1. 含フッ素ポリマーの水性分散体からなる電極用添加剤であって、含フッ素ポリマーの水性分散体が、電極作製時の乾燥工程後に電極塗膜中に実質的に残留しない界面活性剤を使用して安定化されていることを特徴とする電極用添加剤。
2. 前記界面活性剤が、一般式(1)で示される非イオン性界面活性剤である請求項1に記載の電極用添加剤。



(式中A1は $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を示す。

R1、R2は水素原子、炭素数1～7のアルキル基、または炭素数3～7のアルケニル基を示し、

pは0～400の整数、qは1～400の整数、rは0～400の整数であり、

$5 \leq p+q+r \leq 1000$ 及び $1 \leq (q+r)/p \leq 800$ (pが0でないとき)である。

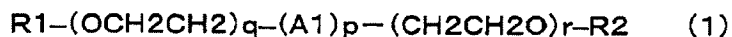
ただし、p=0の時はr=0；

$1 \leq p \leq 400$ の時は、 $0 \leq r \leq 400$ である。)

3. 前記界面活性剤が、パーフルオロアルキル基またはパークロロフルオロアルキル基を含有するアニオン性界面活性剤である請求項1に記載の電極用添加剤。
4. 前記界面活性剤が、アミノオキサイド類からなる両性界面活性剤である請求項1に記載の電極用添加剤。
5. 界面活性剤をポリマー固形分に対して2～25重量%使用する請求項1に記載の電極用添加剤。
6. 含フッ素ポリマーが、少なくとも2種類以上の含フッ素ポリマーをブレンドしたものである請求項1に記載の電極用添加剤。
7. 電極が、電池用の電極またはキャパシター用の電極である請求項1に記載の電極用添加剤。
8. 結着剤または撥水剤として用いる請求項1に記載の電極用添加剤。
9. 請求項1～8のいずれかに記載の電極用添加剤を含む電極。
10. 電極活物質、導電剤、結着剤の混合物からなる電極構成材料をペースト状態にし、集電体に塗布し、ペースト電極を製造する方法であって、請求項2記載の界面活性剤を0.5～30重量%溶解させた水溶液からなる分散溶剤に前記電極構成材料を分

散させた電極構成材料ペーストを、集電体に塗布することを特徴とするペースト電極の製造方法。

11. 含フッ素ポリマーと一般式(1)で示される非イオン性界面活性剤を含む水性分散体組成物:



(式中A1は $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ を示す。

R1、R2は水素原子、炭素数1～7のアルキル基、または炭素数3～7のアルケニル基を示し、

pは0～400の整数、qは1～400の整数、rは0～400の整数であり、

$5 \leq p+q+r \leq 1000$ 及び $1 \leq (q+r)/p \leq 800$ (pが0でないとき)である。

ただし、p=0の時はr=0;

$1 \leq p \leq 400$ の時は、 $0 \leq r \leq 400$ である。)

12. 非イオン性界面活性剤がポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーである請求項10に記載の組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/62 H01M4/04 C08F14/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/62 H01M4/04 H01M4/26 C08F14/18
H01G9/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-153467 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 June, 1995 (16.06.95), page 2, Column 1, line 1 to Column 2, line 37; page 5, Columns 7 to 8; page 10, Column 18, line 16 to page 11, Column 20, line 16; page 12, Columns 21 to 22 (Family: none)	1-2, 5-9, 10, 11-12 6 3-4
X	JP 6-280079 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 04 October, 1994 (04.10.94), page 3, Column 3, line 1 to Column 4, line 41 (Family: none)	1-2, 5, 7-9, 10, 11-12 6
X	JP 55-93671 A (Hitachi, Ltd.), 16 July, 1980 (16.07.80), page 1, lower left column, line 1 to lower right column, line 2; page 2, upper left column, lines 5 to 20; upper right column, line 15 to lower left column, line 17 (Family: none)	1, 7-9
X	JP 57-143262 A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.), 04 September, 1982 (04.09.82), page 2, upper left column, line 2 to upper right column,	1, 7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
16 July, 2001 (16.07.01)Date of mailing of the international search report
24 July, 2001 (24.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02979

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	line 11 (Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02979

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A special technical feature of claims 1-9 is "an additive for electrodes which comprises an aqueous fluoropolymer dispersion stabilized with a surfactant which will not substantially remain in the electrode coating film after drying in electrode production." The subject matter of claim 10 pertains to "a process for producing a paste electrode" in which "an additive for electrodes which comprises an aqueous fluoropolymer dispersion" is not a special technical feature. The subject matters of claims 11-12 pertain to "an aqueous dispersion composition" in which being "an additive for electrodes" is not a special technical feature. Consequently, claims 1-9, claim 10, and claims 11-12 are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept. Therefore, they are considered not to comply with the requirement of unity of invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/62 H01M4/04 C08F14/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/62 H01M4/04 H01M4/26 C08F14/18
H01G9/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 7-153467 A (富士写真フイルム株式会社) 16. 6月. 1995 (16. 06. 95), 第2頁, 第1欄, 第1行-第2欄, 第37行, 及び, 第5頁, 第7	1-2, 5-9, 10, 11-12
Y	-8欄, 及び, 第10頁, 第18欄, 第16行-第11頁, 第20	6
A	欄, 第16行, 及び, 第12頁, 第21-22欄 (ファミリーなし)	3-4
X	J P 6-280079 A (古河電池株式会社) 4. 10月. 1994 (04. 10. 94), 第3頁, 第3欄, 第1行-第4欄, 第41行 (ファミリーなし)	1-2, 5, 7-9, 10, 11-12
Y		6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 07. 01

国際調査報告の発送日

24.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌

4 X 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 55-93671 A (株式会社日立製作所) 16. 7月. 1980 (16. 07. 80), 第1頁, 左下欄, 第1行-右下欄, 第2行; 及び, 第2頁, 左上 欄, 第5-20行, 右上欄, 第15行-左下欄, 第17行 (ファミ リーなし)	1,7-9
X	JP 57-143262 A (新神戸電機株式会社) 4. 9月. 1982 (04. 09. 82), 第2頁, 左上欄, 第2行-右上欄, 第11行 (ファミリーなし)	1,7-9

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-9に記載された発明は、「含フッ素ポリマーの水性分散体からなる電極用添加剤であって、含フッ素ポリマーの水性分散体が、電極作製時の乾燥工程後に電極塗膜中に実質的に残留しない界面活性剤を使用して安定化されている電極用添加剤」を特別な技術的特徴としているが、請求の範囲10に記載された発明は、「含フッ素ポリマーの水性分散体からなる電極用添加剤」を特別な技術的特徴としない「ペースト電極の製造方法」であり、請求の範囲11-12に記載された発明は、「水性分散体組成物」であって「電極用添加剤」であることを特別な技術的特徴としていないから、請求の範囲1-9、請求の範囲10、請求の範囲11-12に記載された発明は、単一の一般的発明概念を形成するように関連しているとは認められず、単一性の要件を満たしていないものと認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。